

CATALYST FOR LOW-MOLECULARLY POLYMERIZING OLEFIN AND METHOD FOR LOWLY POLYMERIZING OLEFIN**Publication number:** JP9087318**Publication date:** 1997-03-31**Inventor:** OGURI MOTOHIRO; AOYAMA TAKAMITSU; MIMURA HIDEYUKI; KOIE YASUYUKI**Applicant:** TOSOH CORP**Classification:****- international:** **C08F4/69; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00;** (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00**- European:****Application number:** JP19950249178 19950927**Priority number(s):** JP19950249178 19950927[Report a data error here](#)**Abstract of JP9087318**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst system which has good handleability and is industrially useful in low-molecularly polymerizing an olefin, in particular, in efficiently producing 1-hexene, a useful comonomer for LLDPE, from ethylene. **SOLUTION:** The catalyst comprises a chromium compound, an alkylmetal compound, and a silicon compound containing a pyrrole ring and represented by the formula R₃SiZ (wherein R's each is a 1-20C alkyl or aryl; Z is a nitrogenous heterocycle having a pyrrole ring unit; and Si has been bonded to the nitrogen atom in the heterocycle).

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87318

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/69 10/00	M F G		C 0 8 F 4/69 10/00	M F G

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-249178

(22) 出願日 平成7年(1995)9月27日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6-7-8

(72) 発明者 青山 隆充

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 三村 英之

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 鯉江 泰之

三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54) 【発明の名称】 オレフィンの低重合触媒およびオレフィンの低重合方法

(57) 【要約】

【課題】 オレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ取り扱いに容易な工業的に有利な触媒系を提供する。

【解決手段】 クロム化合物、アルキル金属化合物及び一般式 R_3SiZ (式中、Rは炭素数1~20のアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Zはピロール環構造単位を有する含窒素複素環を表す。さらに、含窒素複素環の窒素とケイ素との間が結合した構造を有する) で示されるピロール含有ケイ素化合物からなるオレフィン低重合反応用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム化合物、アルキル金属化合物及び下記一般式(1)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Zはピロール環構造単位を有する含窒素複素環を表す。さらに、含窒素複素環の窒素とケイ素との間が結合した構造を有する)で示されるピロール含有ケイ素化合物からなるオレフィンの低重合触媒。

【請求項2】クロム化合物が下記一般式(2)



(式中、mは1～6の整数であり、nは0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトンナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、硝酸基、硫酸基並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィンの低重合触媒。

【請求項3】アルキル金属化合物が下記一般式(3)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムである。R'は炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のオレフィンの低重合触媒。

【請求項4】請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のオレフィンの低重合触媒に更にルイス酸が含まれることを特徴とするオレフィンの低重合触媒。

【請求項5】ルイス酸が下記一般式(4)



(式中、lは2～4の整数であり、Mは周期律表第ⅠB、ⅡB又はⅢB族の元素を表し、Arはアリール基より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項4に記載のオレフィンの低重合触媒。

【請求項6】請求項1乃至請求項5に記載されたオレフィンの低重合触媒の存在下で、オレフィンを低重合することを特徴とするオレフィンの低重合方法。

【請求項7】オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項6に記載のオレフィンの低重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物からなるオレフィンの低重合触媒、およびこれを用いたオレフィンの低重合方法に関する。さらに詳しくは、特にエチレンから線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造しうるエチレンの低重合触媒、およびこれを用いたエチレンの低重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン等のオレフィンを低重合して1-ヘキセンを製造する反応において、クロム触媒を用いることは公知である。例えば、米国特許3347840号公報および特開昭62-265237号公報には、クロム化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドからなる触媒系が開示されている。また、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキルおよびハライドからなる触媒系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許3347840号公報および特開昭62-265237号公報に記載の方法では、一定の物性を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドを再現性よく合成することが難しかったり、また保存安定性に乏しい等、触媒の再現性の点で問題があった。また低重合反応終了時に廃クロム触媒の処理を必要とするが、主触媒金属であるクロムは構造によっては極めて毒性が強い化合物を作る。それ故、安全性の面から、クロム金属の使用量をできるだけ少なくする必要があるが、前記記載の方法では触媒活性が十分でなく、クロム金属を大量に用いなければならないという問題もあった。

【0004】また、特開平6-239920号公報に記載の方法は、触媒活性を著しく改善しており、クロム金属の使用量を抑制する点では優れている。しかしながら、触媒の成分であるピロールは、着色して劣化しやすい等、保存安定性に乏しく不安定な化合物であるため、取り扱いが難しく、工業的な触媒としてはまだ十分なものではなかった。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はオレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ取り扱いに容易な工業的に有利な触媒系を提供することにある。また、上記オレフィン低重合触媒を用いて行うオレフィンの低重合方法に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、クロム化合物、アルキル金属化合物および安定性の高く、取り扱いの容易な特定のピロール含有化合物からなる触媒を用い

てオレフィンの低重合反応を行うと、非常に高い活性で低重合反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物からなるオレフィンの低重合触媒、およびこの触媒の存在下にオレフィンを低重合する方法に関する。

【0008】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】本発明において使用されるピロール含有ケイ素化合物は、下記一般式(1)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Zはピロール環構造単位を有する含窒素複素環を表す。さらに、含窒素複素環の窒素とケイ素との間が結合した構造を有する)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0010】上記一般式(1)で示されるピロール含有ケイ素化合物としては、例えば、トリメチルシリルピロール、トリメチルシリル-2、5-ジメチルピロール、トリメチルシリル-3、4-ジメチルピロール、トリメチルシリル-2、4-ジメチル-3-エチルピロール、トリメチルシリル-2-アセチルピロール、トリメチルシリルテトラヒドロインドール、トリエチルシリルピロール、トリ(n-プロピル)シリルピロール、トリ(n-ブチル)シリルピロール、トリ(n-ヘキシル)シリルピロール、トリベンジルシリルピロール、ジメチル-n-ブチルシリルピロール、ジメチル-n-ブチルシリルピロール、ジメチル(n-オクチル)シリルピロール、ジメチル(n-オクタデシル)シリルピロール、ジメチルベンジルシリルピロール、メチルジ(n-ブチル)シリルピロール、ジメチルフェニルシリルピロール、ジメチル-p-メトキシフェニルシリルピロール、ジメチル-p-トリルシリルピロール、トリフェニルシリルピロール等が挙げられる。これらのうち入手のし易さからトリメチルシリルピロールが好ましく用いられる。また、前記ピロール含有ケイ素化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0011】ピロール含有ケイ素化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して1～1,000当量であり、好ましくは2～500当量、より好ましくは3～300当量である。ピロール含有ケイ素化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られず、多量のポリマーを副生する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して1,000当量を越える場合には触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好ましくない。

【0012】本発明で使用されるクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式

(2)



(式中、mは1～6の整数であり、nは0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、硝酸基、硫酸基並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0013】上記一般式(2)において、炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基、又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数1～20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、ベンゾエート基、又はナフテノエート基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオネート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0014】上記一般式(2)において、窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ピリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルホン、チオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0015】上記一般式(2)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(II)ジメチル、クロム(III)トリメチル、クロム(IV)テトラメチル、クロム(III)トリス(カーアリル)、二クロム(II)テトラキス(カーアリル)、クロム(IV)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(IV)テトラエトキシド、クロム

(IV) テトラキス (i s o -プロポキシド)、クロム (IV) テトラキス (t e r t -ブトキシド)、クロム (II) ビス (アセテート)、クロム (III) トリス (アセテート)、クロム (II) ビス (プロピオネート)、クロム (III) トリス (プロピオネート)、クロム (III) トリス (ブチレート)、クロム (II) ビス (2-エチルヘキサノエート)、クロム (III) トリス (2-エチルヘキサノエート)、クロム (II) トリス (オキシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム (III) トリス (ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム (III) トリス (ネオペンタノエート)、クロム (II) ビス (ネオペンタノエート)、クロム (III) トリス (ラウレート)、クロム (II) ビス (ラウレート)、クロム (III) トリス (ステアレート)、クロム (II) ビス (ステアレート)、クロム (III) トリス (ベンゾエート)、クロム (II) ビス (ナフテノエート)、クロム (III) トリス (ナフテノエート)、クロム (II) オキサレート、クロム (II) ビス (アセチルアセトナート)、クロム (III) トリス (アセチルアセトナート)、クロム (II) トリス (トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム (III) トリス (ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム (III) トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオネート)、クロム (III) トリス (ベンゾイルアセトナート)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム等が挙げられる。

【0016】さらに、トリクロロトリアニリンクロム (III)、ジクロロビス (ピリジン) クロム (I)、ジクロロビス (4-エチルピリジン) クロム (I)、トリクロロトリピリジリンクロム (III)、トリクロロトリス (4-イソプロピルピリジン) クロム (III)、トリクロロトリス (4-エチルピリジン) クロム (III)、トリクロロトリス (4-フェニルピリジン) クロム (III)、トリクロロ (1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン) クロム (III)、ジクロロジニトロシルビス (4-エチルピリジン) クロム (II)、ジクロロジニトロシルビス (トリフェニルホスフィンオキシド) クロム (II)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィンオキシド) クロム (II)、トリクロロトリス (トリフェニルホスフィン) クロム (III)、トリクロロ [ビス (2-ジエチルホスフィノエチル) -エチルホスフィン] クロム (III)、トリクロロ [ビス (2-ジエチルホスフィノエチル) -n-プロピルホスフィン] クロム (III)、トリクロロ [ビス (2-ジエチルホスフィノエチル) -シクロヘキシルホスフィン] クロム (III)、トリクロロ [1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタン] クロム (III)、トリクロロ [トリス

(2-ジエチルホスフィノエチル) ホスフィン] クロム (III)、トリクロロビス (トリブチルホスフィン) クロム (III) ダイマー、トリクロロトリス (ブチルアセテート) クロム (III)、トリクロロトリス (エチルアセテート) クロム (III)、トリクロロトリス (テトラヒドロフラン) クロム (III)、トリクロロトリス (ジオキサン) クロム (III)、トリクロロトリス (i s o -プロパノール) クロム (III)、トリクロロトリス (2-エチルヘキサノール) クロム (III) 等が挙げられる。

【0017】これらのうち取り扱いやすさおよび安定性の面からクロム (III) トリス (2-エチルヘキサノエート) が好ましく用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0018】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式 (3)



(式中、pは $0 < p \leq 3$ であり、qは $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p + q$ は1~3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン、又はアルミニウムである。

R' は炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す) で示される化合物が挙げられる。

【0019】上記一般式 (3) において、炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0020】なお、上記一般式 (3) において、MがAlで、pとqがそれぞれ1.5のとき、 $AlR_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_2R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0021】上記一般式 (3) で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルマグネシウムプロミド、ジエチル亜鉛、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチ

ルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さおよび活性の面からトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0022】アルキル金属化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.1～10,000当量であり、好ましくは3～3,000当量、より好ましくは10～2,000当量である。

【0023】本発明のオレフィンの低重合触媒は、前記のクロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、低重合反応原料であるオレフィンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に低重合反応を開始する方法、またはクロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、オレフィンと接触させて低重合反応を行う方法が採られる。これらのうち触媒活性の面から特に前者が好ましく、具体的には(1)クロム化合物、アルキル金属化合物、ピロール含有ケイ素化合物およびオレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物、ピロール含有ケイ素化合物およびオレフィンを導入する、(3)クロム化合物、ピロール含有ケイ素化合物を含む溶液にアルキル金属化合物およびオレフィンを導入する、(4)アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物を含む溶液にクロム化合物およびオレフィンを導入する、(5)クロム化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、ピロール含有ケイ素化合物およびオレフィンを導入する、といった方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0024】この触媒系を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル～10ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～5ミリモルの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シク

ロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂環式炭化水素、および塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素が挙げられる。また反応原料のオレフィンそのもの、あるいは反応生成物、例えば、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素は、触媒系の活性を阻害することからあまり好ましくないが、低重合反応に差し支えない程度に含まれていてもよい。

【0025】また、クロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物を接触させる際の温度は-100～250℃、好ましくは0～200℃である。触媒系の調製時間は特に制限されず、0分～24時間、好ましくは0分～2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0026】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物からなる触媒系に、更に一般式 $M(Ar)_1$ で示されるルイス酸を添加し、オレフィンの低重合触媒として供される。ルイス酸の共存により触媒活性の向上の効果が認められる。

【0027】本発明において使用されるルイス酸は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(4)

$$M(Ar)_1 \quad (4)$$

(式中、1は2～4の整数であり、Mは周期律表第IIB、IIIBまたはIVB族の元素を表し、Arはアリール基より選ばれた一種以上を表す)で示される化合物が挙げられる。

【0028】一般式(4)のルイス酸としては、例えば、トリス(2-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,5-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ゲルマニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうち入手の容易さおよび活性の面からトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが好ましく用いられる。これらのルイス酸

は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0029】ルイス酸の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物からなる触媒の調製時に添加してもよいし、また低重合反応系に直接添加してもよい。またこのルイス酸の使用量は、クロム化合物1モルに対して1～2,000当量であり、好ましくは2～1,500当量、より好ましくは5～1,000当量である。ルイス酸の使用量がクロム化合物1モルに対して1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られない。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して2,000当量を超える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0030】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物からなる触媒系に、更にハロゲン化物を添加し、オレフィンの低重合触媒として供することもできる。ハロゲン化物の共存により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0031】本発明において使用されるハロゲン化物は、特に限定するものではないが、例えば、*n*-ブチルクロリド、*n*-ブチルブロミド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、ボロントリクロリド、ボロントリブロミド、アルミニウムトリクロリド、アルミニウムトリブロミド、シリコンテトラクロリド、チンジクロリド、チンテトラクロリド、ゲルマニウムテトラクロリド、アンチモンペンタクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリドが挙げられる。これらのうち取扱い易さの面からゲルマニウムテトラクロライドやチンテトラクロリドが好ましく用いられる。これらのハロゲン化物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また、上記のルイス酸と混合して用いることも可能である。ハロゲン化物の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物およびピロール含有ケイ素化合物からなる触媒の調製時に添加してもよいし、またオレフィン低重合反応系に直接添加してもよい。またこのハロゲン化物の使用量は、クロム化合物1モルに対して1～1,000当量であり、好ましくは1～500当量である。

【0032】このようにして調製された触媒系を用いてオレフィンの低重合反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、低重合反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクロモル～10ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～5ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られ

ず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0033】本発明において用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の α -オレフィン、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィン、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン等の分岐オレフィン、および1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等のジオレフィンが挙げられる。これらのうち α -オレフィン、特にエチレンの低重合に好適であり、高活性かつ高選択的に1-ヘキセンを得ることができる。

【0034】本発明における低重合反応の温度は、-100～250℃であるが、好ましくは0～200℃である。反応圧力は、絶対圧で0～300kg/cm²であり、好ましくは0～150kg/cm²である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5分～6時間である。また、オレフィンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるオレフィンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、低重合反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、オレフィンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0035】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。低重合反応終了後、未反応エチレンが分離され、次いで反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成したオレフィンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や生成オレフィンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0036】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0037】実施例1

温度計、触媒フィード管および攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.189mol/lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.2mlと乾燥したシクロヘキサン100mlを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一

方、触媒フィード管に9.80mmol/lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.1mlおよび0.128mol/lのトリメチルシリルピロール/シクロヘキサン溶液0.47mlを仕込んだ。

【0038】反応容器を80℃に加熱し、撹拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0039】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0040】実施例2

温度計、触媒フィード管および撹拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.187mol/lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液1.6ml、36mmol/lのB(C₆F₅)₃/シクロヘキサン溶液5.6ml及び乾燥したシクロヘキサン100mlを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に0.170mmol/lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノ

エート)/シクロヘキサン溶液2.4mlおよび0.128mol/lのトリメチルシリルピロール/シクロヘキサン溶液0.47mlを仕込んだ。

【0041】反応容器を120℃に加熱し、撹拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で5分反応を行なった。5分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0042】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0043】実施例3

0.187mol/lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液を1.4ml用いたこと、さらに反応時間を15分にしたこと以外、実施例2と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0044】比較例1

トリメチルシリルピロールを添加しなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示すが、触媒活性は低かった。

【0045】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
触媒系					
Cr 化合物		Cr (2-EH) ₃	Cr (2-EH) ₃	Cr (2-EH) ₃	Cr (2-EH) ₃
	μmol	20.0	0.4	0.4	20.0
トリアルキルシリルピロール		TMS P	TMS P	TMS P	-
	μmol	60.0	60.0	60.0	-
金属アルキル化合物		Et ₃ Al	Et ₃ Al	Et ₃ Al	Et ₃ Al
	μmol	600	300	260	0.60
ルイス酸		-	B (C ₆ F ₅) ₃	B (C ₆ F ₅) ₃	-
	μmol	-	200	200	-
反応条件					
反応温度	℃	80	120	120	80
エチレン圧	kg/cm^2	40	40	40	40
反応圧力	kg/cm^2	40	40	40	40
反応時間	分	30	5	15	30
結果					
触媒活性	$\text{kg}-1-\text{ヘキセン}/\text{g}-\text{Cr} \cdot \text{時間}$	0.6	7.670	560	0.1
液体	wt%	77.1	92.1	60.7	17.4
固体 (PE)	wt%	22.9	7.9	39.3	82.6
液体中の	wt%				
生成物分布					
	C4	26.0	0.1	0.3	34.8
	C6	56.7	95.0	78.2	43.2
	C8	7.6	0.4	16.5	5.5
	C10	5.5	4.0	1.6	6.3
	C12+	4.7	0.5	3.4	10.1
C6線状度	wt%	96.0	96.6	97.3	94.7

(注) Cr (2-EH)₃ ; クロム (Ⅲ) トリス (2-エチルヘキサノエート)、TMS P ; トリメチルシリルピロール、C4 ; ブテン、C6 ; ヘキセン、C8 ; オクテン、C10 ; デセン、C12+ ; ドデセン以上の高級オレフィン、PE ; ポリエチレン、C6線状度 = (1-ヘキセン/全ヘキセン) × 100

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物および安定性の高い取り扱いの容易なピロール含有ケイ素化合物からなる触媒を用いてオレフィン

の低重合反応を行うと非常に高い活性で低重合反応を行うことができる。特に原料オレフィンとしてエチレンを用いる場合にはLDP Eの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造することができる。